

Process for preparing metallocen complexes

Patent Number: US4868288

Publication date: 1989-09-19

Inventor(s): MEIER KURT (CH)

Applicant(s): CIBA GEIGY CORP (US)

Requested Patent: EP0094915, A3, B1

Application Number: US19880257152 19880930

Priority Number (s): GB19820014610 19820519

IPC Classification: C07F17/00; C08F4/42; C08G59/68; G03C1/68

EC Classification: C08G85/00, C08L61/00, G03F7/029

Equivalents: AU2058883, AU578590, CA1285686, DE3369398D, HK95187, JP1797614C, JP5008203B, JP58210904, SG67887G

Abstract

The invention relates to a process for the preparation of compounds of formula Ia $[R_1FeR_2']^{(+)}q[LQm]q(-)$ (Ia), wherein R1 is a pi-arene, R2' is an anion of a pi-arene, L is a divalent to heptavalent metal or non-metal, Q is a halogen atom, q is an integer from 1 to 3 and m is an integer corresponding to the valency of L+q, said process comprises reacting an uncharged pi-complex of the formula IIIa $[(R_2')_2Fe]^{(IIIa)}$ with a pi-arene R1 in the presence of Al and a Lewis-acid followed by treatment with an acid or a salt of an acid of the anion $[LQm]q(-)$, the improvement consisting essentially of using TiCl4 as a Lewis-acid.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 094 915
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 83810207.7

⑮ Int. Cl.³: G 03 C 1/68

⑭ Anmeldetag: 13.05.83

C 08 F 4/42, C 08 G 59/68
C 08 G 65/10

⑯ Priorität: 19.05.82 GB 8214610

⑰ Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.11.83 Patentblatt 83/47

⑱ Erfinder: Meier, Kurt, Dr.
Ulimenstrasse 11
CH-4123 Allschwil(CH)

⑰ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

⑲ Erfinder: Bühler, Niklaus, Dr.
Gartenweg 30
CH-4310 Rheinfelden(CH)

⑲ Erfinder: Zweifel, Hans, Dr.
Lothringerstrasse 93
CH-4056 Basel(CH)

⑲ Erfinder: Berner, Godwin, Dr.
Waldhofstrasse 70
CH-4310 Rheinfelden(CH)

⑲ Erfinder: Lohse, Friedrich, Prof. Dr.
Buchenstrasse 23
CH-4104 Oberwil(CH)

⑳ Härtbare, Metallocenkomplexe enthaltende Zusammensetzungen, daraus erhältliche aktivierte Vorstufen und deren Verwendung.

㉑ Die Erfindung betrifft härtbare Zusammensetzungen, die

aus

- A) einem kationisch polymerisierbaren organischen Material und
- B) mindestens einer Verbindung der Formel



worin a, m, n, q, R¹, R², M, L und O die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, bestehen. Diese Zusammensetzungen eignen sich zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen, Druckplatten und insbesondere gedruckten Schaltungen. Sie lassen sich direkt heisshärteten, werden aber vorzugsweise zunächst bestrahlt, was lagerfähige aktivierte Vorstufen ergibt, und dann heissgehärtet.

EP 0 094 915 A2

Härtbare, Metallocenkomplexe enthaltende Zusammensetzungen,
daraus erhältliche aktivierte Vorstufen und deren Verwendung

Vorliegende Erfindung betrifft neuartige, Metallocenkomplexe enthaltende härtbare Zusammensetzungen, die daraus erhältlichen aktivierte Vorstufen (aktive Typen) und deren Verwendung.

Verschiedene Jodonium-, Sulfonium- und Diazonium-salze sind aus der Literatur als Photoinitiatoren für kationisch polymerisierbare organische Materialien bekannt (siehe beispielsweise deutsche Auslegeschrift 25 18 639, J. Polym. Sci., Polymer Chemistry Ed., 17, 1059 (1979), Makromol. Chem., Suppl. 3, 348 (1979), deutsche Offenlegungsschriften 25 20 489, 28 54 011 und 30 21 376, U.S. Patent-schrift 4 210 449 und britische Patentanmeldung 2 046 269A). Wegen ihres verhältnismässig tiefliegenden Absorptionsbereichs (etwa 190 bis 400 nm) erfordern diese bekannten Photoinitiatoren die Verwendung von Sensibilisatoren wie farbigen polycyclischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Perylenfarbstoffe, aromatische Amine, Benzoinalkyläther oder Alkoxyacetophenone, zur Härtung kationisch polymerisierbarer Systeme unter Lichteinwirkung. Die Heisshärtung von solche Photoinitiatoren enthaltenden Systemen wird zweckmässig in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Kupfer-, Zinn-, Eisen- oder Kobaltsalzen, Thiophenolen, Ascorbinsäure und dergleichen durchgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, neuartige härtbare Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die ohne Zusatz von Sensibilisatoren unter der Einwirkung von Licht und/oder Hitze gehärtet werden können.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend härtbare Zusammensetzungen, die aus
A) einem kationisch polymerisierbaren organischen Material und
B) mindestens einer Verbindung der Formel I

$$[(R^1)(R^2 M)_a]^{+an} \frac{an}{q} [LQ_m]^{-q} \quad (I),$$

worin a 1 oder 2 sowie n und q unabhängig voneinander je eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind, M das Kation eines einwertigen bis dreiwertigen Metalls aus Gruppe IVb bis VIIb, VIII oder Ib des Periodensystems darstellt, m eine der Wertigkeit von L + q entsprechende ganze Zahl ist und Q ein Halogenatom, L ein zweiwertiges bis siebenwertiges Metall oder Nichtmetall, R¹ ein π -Aren und R² ein π -Aren oder das Anion eines π -Arener bestehen.

Als π -Arene R¹ und R² kommen insbesondere aromatische Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder heteroaromatische Gruppen mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen in Betracht, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch gleiche oder verschiedene einwertige Reste wie Halogenatome, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome, oder C₁-C₈-Alkyl-, C₁-C₈-Alkoxy-, Cyan-, C₁-C₈-Alkylthio-, C₂-C₆-Monocarbonsäurealkylester-, Phenyl-, C₂-C₅-Alkanoyl- oder Benzoylgruppen einfach oder mehrfach substituiert sein können. Diese π -Arenguppen können einkernige, kondensierte mehrkernige oder unkondensierte mehrkernige Systeme darstellen, wobei in den zuletzt genannten Systemen die Kerne direkt oder über Brückenglieder wie -S- oder -O- verknüpft sein können.

R² als das Anion eines π -Arener kann ein Anion eines π -Arener der obengenannten Art sein, zum Beispiel das Indenyl-anion und insbesondere das Cyclopentadienylanion, wobei auch diese Anionen gegebenenfalls durch gleiche oder verschiedene einwertige Reste wie C₁-C₈-Alkyl-, C₂-C₆-Monocarbonsäure-alkylester-, Cyan-, C₂-C₅-Alkanoyl- oder Benzoylgruppen einfach oder mehrfach substituiert sein können.

Die Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Monocarbonsäure-alkylester- und Alkanoylsubstituenten können dabei geradkettig oder verzweigt sein. Als typische Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Monocarbonsäurealkylester- bzw. Alkanoylsubstituenten seien Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl und n-Octyl,

- 3 -

Methoxy, Aethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, n-Hexyloxy und n-Octyloxy, Methylthio, Aethylthio, n-Propylthio, Isopropylthio, n-Butylthio, n-Pentylthio und n-Hexylthio, Carbonsäuremethyl-, -ethyl-, -n-propyl-, -isopropyl-, -n-butyl- und -n-pentylester bzw. Acetyl, Propionyl, Butyryl und Valeroyl genannt. Dabei sind Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio- und Monocarbonsäurealkylestergruppen mit 1 bis 4 und insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen in den Alkylteilen sowie Alkanoylgruppen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen bevorzugt. Als substituierte π -Arene oder Anionen von substituierten π -Arenen werden solche bevorzugt, die einen oder zwei der obengenannten Substituenten, insbesondere Chlor- oder Bromatome, Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Cyan-, Carbonsäuremethyl- oder -ethylstergruppen und Acetylgruppen, enthalten.

Als R^1 und R^2 können gleiche oder verschiedene π -Arene vorliegen. Als heteroaromatische π -Arene eignen sich S-, N- und/oder O-Atome enthaltende Systeme. Heteroaromatische π -Arene, die S- und/oder O-Atome enthalten, sind bevorzugt. Beispiele für geeignete π -Arene sind Benzol, Toluol, Xylole, Aethylbenzol, Methoxybenzol, Aethoxybenzol, Dimethoxybenzol, p-Chlortoluol, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Acetylbenzol, Trimethylbenzol, Trimethoxybenzol, Naphthalin, 1,2-Dihydronaphthalin, 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin, Methylnaphthaline, Methoxynaphthaline, Aethoxynaphthaline, Chlornaphthaline, Bromnaphthaline, Biphenyl, Inden, Biphenylen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, 9,10-Dihydroanthracen, Triphenylen, Pyren, Naphthacen, Coronen, Thiophen, Chromen, Xanthen, Thioxanthen, Benzothiophen, Naphthothiophen, Thianthren, Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid, Acridin und Carbazol.

Wenn a 2 ist, stellt R^2 vorzugsweise je das Anion eines π -Arens dar, und M ist jeweils das gleiche Metallatom. Beispiele für Anionen substituierter π -Arene sind die Anionen des Methyl-, Aethyl-, n-Propyl- und n-Butylcyclopentadiens, die Anionen des Dimethylcyclopentadiens, der Cyclopentadien-carbonsäuremethyl- und -ethylster sowie des Acetylcylo-

- 4 -

pentadiens, Propionylcyclopentadiens, Cyancyclopentadiens und Benzoylcyclopentadiens. Bevorzugte Anionen sind das Anion des unsubstituierten Indens und insbesondere des unsubstituierten Cyclopentadiens.

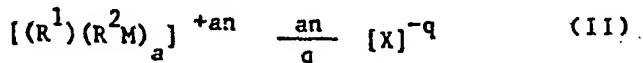
Bevorzugt hat a den Wert 1, und R^1 steht für Benzol, Toluol, Xylol, Methoxybenzol, Chlorbenzol, *p*-Chlortoluol, Naphthalin, Methylnaphthalin, Chlornaphthalin, Methoxynaphthalin, Biphenyl, Inden, Pyren oder Diphenylsulfid, und R^2 steht für das Anion des Cyclopentadiens, Acetylcyclopentadiens oder Indens oder für Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Naphthalin oder Methylnaphthalin.

Besonders bevorzugt sind solche Komplexe der Formel I, worin a 1 ist, R^1 für η^6 -Pyren oder η^6 -Naphthalin und R^2 für das Anion des η^5 -Cyclopentadiens stehen, n vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1, und q vorzugsweise 1 sind. M ist beispielsweise Ti^+ , Ti^{2+} , Ti^{3+} , Zr^+ , Zr^{2+} , Zr^{3+} , Hf^+ , Hf^{2+} , Hf^{3+} , Nb^+ , Nb^{2+} , Nb^{3+} , Cr^+ , Mo^+ , Mo^{2+} , W^+ , W^{2+} , Mn^+ , Mn^{2+} , Re^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} oder Cu^{2+} . Vorzugsweise ist M ein Chrom-, Kobalt-, Mangan-, Wolfram- oder Molybdänkation, insbesondere ein Eisenkation, und besonders bevorzugt Fe^{2+} .

Beispiele für geeignete Metalle oder Nichtmetalle L sind Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, V, Cr, Mn und Cu; Lanthanide wie Ce, Pr und Nd oder Actinide wie Th, Pa, U oder Np. Geeignete Nichtmetalle sind insbesondere B, P und As. L ist vorzugsweise P, As, B oder Sb, wobei P besonders bevorzugt wird.

Komplexe Anionen $[LQ_m]^{-q}$ sind beispielsweise BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_6^{2-}$, $SbCl_6^-$ und $BiCl_6^-$. Die besonders bevorzugten komplexen Anionen sind SbF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- und PF_6^- .

Die Verbindungen der Formel I lassen sich nach an sich bekannten Methoden herstellen, zum Beispiel durch Umsetzung einer Verbindung der Formel II



mit einem Salz eines Anions $[LQ_m]^{-q}$, worin a , m , n , q , R^1 ,

- 5 -

R^2 , M und L die unter der Formel I angegebenen Bedeutungen haben und $[X]^{-q}$ ein von $[LQ_m]^{-q}$ verschiedenes Anion darstellt.

Sowohl die Verbindungen der Formel II als auch die Verbindungen der Formel III



worin a und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und R^1' ein π -Aren oder das Anion eines π -Arens und R^2 ein Anion eines π -Arens darstellen, lassen sich durch Umsetzung gleicher oder verschiedener π -Arene in Gegenwart einer Lewis-Säure mit einem Salz eines Metalls aus Gruppe IVb bis VIIb, VIII oder Ib des Periodensystems herstellen. Die Verbindungen der Formeln I, II und III eignen sich auch zur Durchführung eines Ligandenaustauschs, indem man diese Verbindungen in Gegenwart einer Lewis-Säure mit einem von R^1 und/oder R^2 bzw. R^1' verschiedenen π -Aren umsetzt. In diesen Fällen ist n vorzugsweise 2 und besonders bevorzugt 1.

Verbindungen der Formel I, worin L ein Metall ist, lassen sich auch durch Umsetzung gleicher oder verschiedener π -Arene in Gegenwart einer Lewis-Säure mit einem geeigneten Salz eines Metalls aus Gruppe IVb bis VIIb, VIII oder Ib des Periodensystems, z.B. einem Titan-, Zirkon-, Chrom-, Mangan- und insbesonderes einem Eisensalz, herstellen. Schliesslich kann man auch Verbindungen der Formel I in herkömmlicher Weise durch Anionenaustausch in Komplexe der Formel I mit einem verschiedenen Anion $[LQ_m]^{-q}$ umwandeln.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform werden ungeladene π -Komplexe der Formel III, z.B. Ferrocen oder Bis- $(\eta^5\text{-indenyl})$ -eisen(II) als Ausgangsstoffe eingesetzt, und diese werden durch Ligandenaustausch in einen Komplex der Formel II umgewandelt, der anschliessend mit einem Salz eines Anions $[LQ_m]^{-q}$ zur Reaktion gebracht wird. Der dabei als Zwischenprodukt erhaltene Komplex der Formel II wird üblicherweise nicht isoliert.

Als Salze von Anionen $[LQ_m]^{-q}$ eignen sich beispielsweise Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze. Es wird be-

- 6 -

vorzugt, Alkalosalze und besonders bevorzugt Natrium- und Kaliumsalze zu verwenden.

Als Lewis-Säuren für die oben beschriebenen Reaktionen eignen sich beispielsweise AlCl_3 , AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 und TiCl_4 , wobei AlCl_3 bevorzugt wird. Es kann vorteilhaft sein, die Ligandenaustauschreaktionen unter Zusatz eines Reduktionsmittels, z.B. Aluminium oder Magnesium, zum Reaktionsgemisch durchzuführen, oder nachträglich dem Reaktionsgemisch ein Reduktionsmittel, z.B. Na_2SO_3 oder Ascorbinsäure, zuzusetzen. Aluminium wird als Reduktionsmittel bevorzugt. Die Ligandenaustauschreaktionen werden zweckmäßig in einem internen organischen Lösungsmittel durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Octan, Nonan, Decan und Cyclohexan. Gewünschtenfalls kann man auch einen Überschuss γ -Aren als Lösungsmittel einsetzen.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel II mit einem Salz eines Anions $[\text{LQ}_m]^{-q}$ und die Anionenaustauschumwandlung von Verbindungen der Formel I werden zweckmäßig in einem wässrigen oder wässrig-alkoholischen Medium durchgeführt, z.B. in Gemischen aus Wasser und Methanol oder Aethanol. Die Salze der Anionen $[\text{LQ}_m]^{-q}$ werden in mindestens stöchiometrischen Mengen, aber vorzugsweise im Überschuss eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel I, soweit sie neu sind, stellen ebenfalls einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Für die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen geeignete, kationisch polymerisierbare organische Materialien sind beispielsweise solche der folgenden Arten, wobei diese für sich allein oder als Gemische von mindestens zwei Komponenten eingesetzt werden können:

I: Aethylenisch ungesättigte Verbindungen, die nach einem kationischen Mechanismus polymerisierbar sind. Dazu gehören

1. Mono- und Diolefine, z.B. Isobutylen, Butadien, Isopren, Styrol, α -Methylstyrol, Divinylbenzole, N-Vinyl-

- 7 -

pyrrolidon, N-Vinylcarbazol und Acrolein.

2. Vinyläther, z.B. Methylvinyläther, Isobutylvinyläther, Trimethylolpropantrivinyläther, Aethylenglykoldivinyläther; cyclische Vinyläther, z.B. 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (dimeres Acrolein) und der 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester des 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyrans.

3. Vinylester, z.B. Vinylacetat und Vinylstearat.

II. Kationisch polymerisierbare heterocyclische Verbindungen, z.B. Aethylenoxyd, Propylenoxyd, Epichlorhydrin, Glycidyläther einwertiger Alkohole oder Phenole, z.B. n-Butylglycidyläther, n-Octylglycidyläther, Phenylglycidyläther und Kresylglycidyläther; Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Styroloxyd und Cyclohexenoxyd; Oxetane wie 3,3-Dimethyloxetan und 3,3-Di-(chlormethyl)-oxetan; Tetrahydrofuran; Dioxolane, Trioxan und 1,3,6-Trioxacyclooctan; Lactone wie β -Propiolacton, γ -Valerolacton und ϵ -Caprolacton; Thiirane wie Aethylensulfid und Propylensulfid; Azetidine wie N-Acylazetidine, z.B. N-Benzoylazetidin sowie die Addukte von Azetidin mit Diisocyanaten, z.B. Toluyl-2,4- und -2,6-diisocyanat und 4,4'-Diaminodiphenylmethandiisocyanat; Epoxiharze; lineare und verzweigte Polymere mit Glycidylgruppen in den Seitenketten, z.B. Homo- und Copolymere von Polyacrylat- und Polymethacrylat-glycidylestern.

Besonders wichtige unter diesen obengenannten polymerisierbaren Verbindungen sind die Epoxiharze und insbesondere die Di- und Polyepoxide und Epoxidharzpräpolymere der zur Herstellung vernetzter Epoxiharze verwendeten Art. Die Di- und Polyepoxide können aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Beispiele für solche Verbindungen sind die Glycidyläther und β -Methylglycidyläther aliphatischer oder cycloaliphatischer Diole oder Polyole, zum Beispiel solche des Aethylenglykols, Propan-1,2-diols, Propan-1,3-diols, Butan-1,4-diols, Diäthylenglykols, Polyäthylenglykols, Polypropylenglykols, Glycerins, Trimethylolpropan oder 1,4-Dimethylolcyclohexans oder des 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propans und N,N-Bis-(2-hydroxyäthyl)-anilins; die Glycidyläther von Di- und Polyphenolen, bei-

- 8 -

spielsweise Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan, Novolake und 1,1,2,2-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-Äthan. Weitere Beispiele sind N-Glycidylverbindungen, z.B. die Diglycidylverbindungen des Aethylenharnstoffs, 1,3-Propylenharnstoffs oder 5-Dimethylhydantoins oder des 4,4'-Methylen-5,5'-tetramethyldihydantoins, oder solche wie Triglycidylisocyanurat.

Weitere Glycidylverbindungen mit technischer Bedeutung sind die Glycidylester von Carbonsäuren, insbesondere Di- und Polycarbonsäuren. Beispiele dafür sind die Glycidylester der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Tetra- und Hexahydrophthalsäure, Isophthalsäure oder Trimellithsäure, oder von dimerisierten Fettsäuren.

Beispiele für von Glycidylverbindungen verschiedene Polyepoxide sind die Diepoxide des Vinylcyclohexens und Dicyclopentadiens, 3-(3',4'-Epoxycyclohexyl)-8,9-epoxy-2,4-dioxa-spiro[5.5]undecan, der 3',4'-Epoxycyclohexylmethylester der 3,4-Epoxycyclohexancarbonsäure, Butadiendiepoxid oder Isoprendiepoxid, epoxidierte Linolsäurederivate oder epoxidiertes Polybutadien.

Bevorzugte Epoxiharze sind gegebenenfalls vorverlängerte Diglycidyläther zweiseitiger Phenole oder zweiseitiger aliphatischer Alkohole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt werden die gegebenenfalls vorverlängerten Diglycidyläther des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans und Bis-(4-hydroxyphenyl)-methans.

Als kationisch polymerisierbare Verbindungen kommen ferner in Betracht:

III. Methylolverbindungen:

1. Aminoplaste wie die N-Hydroxymethyl-, N-Methoxy-methyl-, N-n-Butoxymethyl- und N-Acetoxyethyl-derivate von Amiden oder amidartigen Verbindungen, z.B. cyclischen Harnstoffen wie Aethylenharnstoff (Imidazolidin-2-on), Hydantoin, Uron (Tetrahydro-oxadiazin-4-on), 1,2-Propylenharnstoff (4-Methylimidazolidin-2-on), 1,3-Propylenharnstoff (Hexahydro-2H-pyrimid-2-on), Hydroxypropylenharnstoff (5-Hydroxy-

- 9 -

hexahydro-2H-pyrimid-2-on), 1,3,5-Melamin und weitere Polytriazine wie Acetoguanamin, Benzoguanamin und Adipoguanamin.

Gewünschtenfalls kann man Aminoplaste einsetzen, die sowohl N-Hydroxymethyl- als auch N-Alkoxyethyl- oder sowohl N-Hydroxymethyl- als auch N-Acetoxyethylgruppen enthalten (beispielsweise ein Hexamethylolmelamin, in dem 1 bis 3 der Hydroxylgruppen mit Methylgruppen veräthert sind).

Als Aminoplaste werden die Kondensationsprodukte von Harnstoff, Uron, Hydantoin oder Melamin mit Formaldehyd sowie teilweise oder völlig verätherte Produkte solcher Kondensationsprodukte mit einem aliphatischen einwertigen Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bevorzugt.

2. Phenoplaste.

Bevorzugte Phenoplaste sind aus einem Phenol und einem Aldehyd hergestellte Resole. Zu geeigneten Phenolen gehören Phenol selbst, Resorcin, 2,2-Bis-(p-hydroxyphenyl)-propan, p-Chlorphenol, ein durch eine oder zwei Alkylgruppen mit je 1 bis 9 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenol, wie o-, m- und p-Kresol, die Xylenole, p-tert.-Butylphenol und p-Nonylphenol sowie auch phenylsubstituierte Phenole, insbesondere p-Phenylphenol. Der mit dem Phenol kondensierte Aldehyd ist vorzugsweise Formaldehyd, doch kommen auch andere Aldehyde wie Acetaldehyd und Furfural in Frage. Gewünschtenfalls kann man ein Gemisch solcher härtbarer Phenol/Aldehydharze verwenden.

Die bevorzugten Resole sind Kondensationsprodukte des Phenols, p-Chlorphenols, Resorcins oder o-, m- oder p-Kresols mit Formaldehyd.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Zusammensetzungen lassen sich in beliebiger Form erhalten, z.B. als homogene flüssige Gemische oder in homogener oder inhomogener glasierter Form. Homogene glasige Produkte können in an sich bekannter Weise zum Beispiel durch Verflüssigung fester polymerisierbarer organischer Materialien, gegebenenfalls unter Zusatz geeigneter Lösungsmittel im Dunkeln der unter rotem Licht, Erhitzen auf Temperaturen über ihrem Glasübergangspunkt, Zugabe des Initiators der Formel I und Abkühlung der

- 10 -

entstandenen Gemische erhalten werden. Gewünschtenfalls kann man die so erhaltenen glasigen Produkte anschliessend zerkleinern. Inhomogene glasige Produkte können beispielsweise durch Vermischen glasiger polymerisierbarer Materialien in Pulverform mit erfindungsgemässen Initiatoren erhalten werden.

Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen sind bei Raumtemperatur in verhältnismässiger Dunkelheit, z.B. in rotem Licht, beträchtliche Zeit lagerfähig. Je nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Endzweck, z.B. zur Herstellung von Ueberzügen oder Filmen, können sie direkt heissgehärtet werden. Die Temperaturen zur direkten Heisshärtung liegen vorzugsweise nahe bei dem Schmelzpunkt des eingesetzten Initiators. Die Heisshärtung ist normalerweise nach etwa 3 bis 10 Minuten vollständig.

Besonders bevorzugt wird zweistufige Polymerisation (Härtung), indem man zunächst den Initiator der Formel I durch Bestrahlung der härtbaren Zusammensetzungen aktiviert und dann die so erhaltenen aktivierte Vorstufen heisshärtet, wobei die Bestrahlungstemperatur unter der zum nachfolgenden Heisshärten angewandten liegt. Diese aktivierte Vorstufen lassen sich normalerweise bei Temperaturen härteten, die erheblich niedriger liegen als bei direktem Heisshärten erforderlich ist, vorteilhaft im Bereich von 50° bis 110°C. Diese zweistufige Härtung ermöglicht es auch, die Polymerisation auf besonders einfache und vorteilhafte Weise zu steuern. Zudem sind die aus den glasigen erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen erhältlichen aktivierte Vorstufen bei Raumtemperatur sogar im Licht beträchtliche Zeit lagerfähig, im Gegensatz zu bekannten kationisch polymerisierbaren Zusammensetzungen des Standes der Technik, z.B. solchen, die Sulfonium- oder Jodoniumsalze als Initiatoren enthalten. Dieses Merkmal stellt einen weiteren wesentlichen Vorteil der zweistufigen Härtung und dieser aktivierte Vorstufen dar. Aus flüssigen erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen erhältliche aktivierte Vorstufen besitzen im allgemeinen im Licht nur begrenzte Lagerfähigkeit und

- 11 -

werden zweckmässig direkt weiterverwendet.

Die Bestrahlung der härtbaren Gemische zur Herstellung der aktivierten Vorstufen erfolgt zweckmässig mit Elektronenstrahlen oder aktinischem Licht, vorzugsweise einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm und einer Intensität von 150 bis 5000 Watt. Als Lichtquellen eignen sich beispielsweise Xenonlampen, Argonlampen, Wolframlampen, Kohlelichtbögen, Metallhalogenid- und Metallichtbogenlampen, wie Niederdruck-, Mitteldruck- und Hochdruckquecksilberlampen. Vorzugsweise wird die Bestrahlung mit Metallhalogenid- oder Hochdruckquecksilberlampen durchgeführt. Die Bestrahlungszeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, einschliesslich z.B. dem polymerisierbaren organischen Material, der Art der Lichtquelle und deren Abstand vom bestrahlten Material. Die Bestrahlungszeit beträgt vorzugsweise 10 bis 60 Sekunden.

Das Erhitzen der belichteten Zusammensetzungen kann in herkömmlichen Konvektionsöfen stattfinden. Sind kurze Erhitzungs- oder Reaktionszeiten erforderlich, so kann das Erhitzen durch Belichtung mit beispielsweise IR-Strahlung, IR-Lasern oder Mikrowellengeräten erfolgen.

Dementsprechend betrifft die Erfindung auch aktivierte härtbare Zusammensetzungen, die durch Bestrahlung härtbarer Zusammensetzungen, die ein kationisch polymerisierbares organisches Material A) und mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten, bei einer Temperatur, die unter der zum nachfolgenden Heisshärteten angewandten liegt, erhältlich sind. Das oben bezüglich der bevorzugten kationisch polymerisierbaren Materialien und Verbindungen der Formel I Gesagte gilt auch hier.

Die härtbaren Zusammensetzungen und die daraus erhältlichen aktivierten Vorstufen können auch weitere, bekannte und üblicherweise in der Technik photopolymerisierbarer Materialien eingesetzte Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe und Verstärkungsmittel, Glasfasern und sonstige Fasern, Flammhemmstoffe, Antistatika, Verlaufsmittel, Antioxydantien und Lichtschutzmittel.

- 12 -

Zur Erhöhung der Lagerfähigkeit im Dunkeln können die härtbaren Zusammensetzungen und aktivierten Vorstufen schwache organische Basen wie Nitrile, Amide, Lactone oder Harnstoffderivate enthalten. Um vorzeitige Reaktion durch unbeabsichtigte Belichtung zu vermeiden, kann man kleine Mengen UV-Absorptionsmittel und/oder organische Farbstoffe zu setzen.

Ausserdem können die härtbare Zusammensetzung und die aktivierten Vorstufen mono- oder polyfunktionelle Verbindungen oder Harze enthalten, die nach einem Radikalmechanismus härteten. Beispiele dafür sind Acrylat- und/oder Methacrylatester aliphatischer Polyole. Die Härtungsreaktion dieser Substanzen wird durch radikalbildende (Photo)-initiatoren oder Elektronenstrahlen eingeleitet. Hitzeaktivierte Initiatoren sind beispielsweise Peroxyde oder Azo-Verbindungen. Beispiele für durch Belichtung aktivierte Initiatoren sind Acetophenone, Acylphosphinoxyde oder aromatische Ketone. Um die Endeigenschaften von Epoxidharzen zu verbessern, kann man polyfunktionelle Hydroxylverbindungen, zum Beispiel wie in der deutschen Offenlegungsschrift 26 39 395 beschrieben, einarbeiten.

Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen und der daraus erhältlichen aktivierten Vorstufen besteht darin, dass sogar für kurze Härtungszeiten die Verwendung herkömmlicher Photosensibilisatoren entfallen kann.

Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen und die daraus erhältlichen aktivierten Vorstufen eignen sich beispielsweise zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen auf verschiedenen Substraten. Für diesen Anwendungsfall werden sie vorzugsweise in flüssiger Form eingesetzt. Geeignete Substrate sind beispielsweise Metalle, wie Stahl, Aluminium, Kupfer, Cadmium und Zink, Keramik, Glas, Kunststoffe, Papier oder Holz.

Wird bei der oben beschriebenen zweistufigen Polymerisation zunächst nur ein Teil der Beschichtung durch eine Maske hindurch bestrahlt, so können die unbelichteten Stel-

- 13 -

len nach einer anschliessenden kurzen Heisshärtung mit einem geeigneten Lösungsmittel entfernt werden. Die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen sind somit zur Reproduktion von Abbildungen oder zur Herstellung von Druckplatten und insbesondere gedruckten Schaltungen (Photoresists) nach an sich bekannten Methoden (siehe z.B. britische Patentschrift 1 495 746) geeignet.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen und die daraus erhältlichen aktivierten Vorstufen sind auch als Klebstoffe oder zur Herstellung von Kitten, Füllstoffen oder faserverstärkten Verbundstoffen und Schichtkörpern verwendbar. Auch ist es möglich, ein Epoxiharz oder ein Phenoplast als polymerisierbares Material enthaltende, erfindungsgemäss härtbare Zusammensetzungen in zwei Stufen zu härtten.

Dabei geht man so vor, dass das Gemisch aus Initiator der Formel I und Epoxiharz oder Phenoplast zunächst durch Bestrahlung in Gegenwart eines latenten, hitzeaktivierbaren Vernetzungsmittels für das Epoxiharz oder Phenoplast in die teilweise gehärtete B-Stufe umgewandelt wird. Die so erhaltene, teilweise gehärtete Zusammensetzung wird dann zum Aushärtten in einer zweiten Stufe erhitzt. Vorzugsweise verwendet man ein Polycarbonsäureanhydrid als latentes, hitzeaktivierbares Vernetzungsmittel. Die erfindungsgemässen, Epoxiharze oder Phenoplaste enthaltenden härtbaren Zusammensetzungen eignen sich insbesondere zur Herstellung von gedruckten Schaltungen, Fadenwickeln, Formmassen oder Klebefilmen (siehe z.B. die bekanntgemachte europäische Patentanmeldung 44 274, in der solche bekannten Anwendungen näher beschrieben sind).

Für die obigen Anwendungen enthalten die erfindungsgemässen härtbaren Zusammensetzungen oder die daraus erhältlichen aktivierten Vorstufen zweckmässig 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare organische Material A), mindestens einer Verbindung der Formel I.

Von besonderem Interesse sind auch homogene, glasige, härtbare Zusammensetzungen und daraus erhältliche aktivierte

- 14 -

Vorstufen, die bis Äquimolare Mengen eines Initiators der Formel I und ein polymerisierbares organisches Material (A) enthalten, wobei "Äquimolar" so zu verstehen ist, dass es sich auf die reaktive Gruppe des polymerisierbaren organischen Materials bezieht. Solche Gemische sind als Härter für kationisch polymerisierbare Materialien der oben bezeichneten Art verwendbar, insbesondere Epoxiharze. Nicht-aktivierte härtbare Gemische dieses Typs werden vorteilhaft direkt glasigen, kationisch polymerisierbaren Materialien zugesetzt und auf die obengenannte Weise heißgehärtet. Entsprechende aktivierte Vorstufen eignen sich als Härter für kationisch polymerisierbares Material, in der flüssigen oder festen (glasigen) Form.

Beispiel 1: Man röhrt ein Gemisch aus 2 g Bis-(η^5 -indenyl)-eisen(II), 1,8 g Aluminiumchlorid, 0,18 g Aluminium und 50 ml Toluol 14 Stunden bei 100°C. Das Gemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und in 200 g Eiswasser gegossen, 30 Minuten gerührt und dann filtriert. Die wässrige, orangefarbige Phase wird abgetrennt und mit einer Lösung von 1,3 g KPF₆ in 100 ml Wasser vermischt. Die gebildeten Kristalle werden abfiltriert, zweimal mit 20 ml Wasser gewaschen und 14 Stunden bei 40°C/13 000 Pa getrocknet, was 2,1 g (75% der Theorie) (η^6 -Toluol)(η^5 -indenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat ergibt. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Hexan liefert 1,85 g (66% der Theorie) des obengenannten Komplexes; Schmelzpunkt 168-173°C.

Beispiel 2: Man röhrt ein Gemisch aus 8 g Ferrocen, 11,4 g Aluminiumchlorid, 1,12 g Aluminium, 10,3 g Pyren, 3 Tropfen Mesitylen und 50 ml einer Octanfraktion 14 Stunden lang bei 110°C. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Zu der wässrigen Phase gibt man 5,5 g des Natriumsalzes von SbF₆, isoliert die gebildeten Kristalle durch Filtrieren und trocknet 14 Stunden bei 40°C/13 000 Pa, was 6,0 g (25% der Theorie) (η^6 -Pyren)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluoroantimonat ergibt. Umkristallisieren aus Methylenchlorid/n-Hexan liefert 5,1 g (21,5% der Theorie) des obengenannten Komplexes; Schmelzpunkt 160-170°C.

- 15 -

Beispiel 3: $(\eta^6\text{-Toluol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$, Schmelzpunkt $150\text{-}160^\circ\text{C}$; gemäss Bull. Soc. Chim. France, 2572 (1975) hergestellt.

Beispiel 4: $(\eta^6\text{-Methoxybenzol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$, Schmelzpunkt $125\text{-}136^\circ\text{C}$; gemäss Dokl. Akad. Nauk SSSR, 175, 609 (1967) hergestellt.

Beispiel 5: $(\eta^6\text{-p-Chlortoluol})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$, Schmelzpunkt $225\text{-}230^\circ\text{C}$; gemäss J. Organomet. Chem., 20, 169 (1969) hergestellt.

Beispiel 6: $(\eta^6\text{-Naphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$, Schmelzpunkt $160\text{-}168^\circ\text{C}$; gemäss J. Organomet. Chem., 101, 221 (1975) hergestellt.

Beispiel 7: $(\eta^6\text{-Naphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-tetrafluoroborat}$; Schmelzpunkt $126\text{-}131^\circ\text{C}$; gemäss Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 8, 1472 (1966) hergestellt.

Beispiel 8: $(\eta^6\text{-Naphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluoroantimonat}$; aus der Verbindung nach Beispiel 7 durch Auflösen von 2 g $(\eta^6\text{-Naphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-tetrafluoroborat}$ in 100 ml Wasser/Methanol (2:1) und Zusatz von 1,5 g NaSbF_6 hergestellt. Die braunen Kristalle werden isoliert und 16 Stunden bei $40^\circ\text{C}/13\ 000\text{ Pa}$ getrocknet; Schmelzpunkt $151\text{-}157^\circ\text{C}$.

Beispiel 9: $(\eta^6\text{-Naphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluoroarsenat}$; aus der Verbindung nach Beispiel 7 durch Auflösen von 2 g $(\eta^6\text{-Naphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-tetrafluoroborat}$ in 100 ml Wasser/Methanol (2:1) und Zusatz von 1,4 g KAsF_6 hergestellt. Die braunen Kristalle werden isoliert und 16 Stunden bei $40^\circ\text{C}/13\ 000\text{ Pa}$ getrocknet; Schmelzpunkt $149\text{-}158^\circ\text{C}$.

Beispiel 10: $(\eta^6\text{-Chlornaphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$, Schmelzpunkt $147\text{-}151^\circ\text{C}$; gemäss J. Organomet. Chem., 101, 221 (1975) hergestellt.

Beispiel 11: $(\eta^6\text{-2-Methoxynaphthalin})(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-eisen(II)-hexafluorophosphat}$.

Man erhitzt ein Gemisch aus 4 g Ferrocen, 5,7 g Aluminiumchlorid, 0,56 g Aluminium und 50 g 2-Methoxynaphthalin 16 Stunden lang auf 110°C , kühlt ab, giesst dann in 200 g

- 16 -

Eiswasser, röhrt eine halbe Stunde und filtriert. Dann versetzt man das Filtrat mit 3,9 g Kaliumhexafluorophosphat. Die orangefarbenen Kristalle werden isoliert und 16 Stunden bei 40°C/13 000 Pa getrocknet; Schmelzpunkt 123-130°C.

Beispiel 12: (η^6 -Biphenyl) (η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat; Schmelzpunkt 135-140°C, gemäss C.R. Acad.

Sc. Ser. C., 272, 1337 (1971) hergestellt.

Beispiel 13: (η^6 -Diphenylensulfid) (η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat wird auf analoge Weise wie in Beispiel 11 beschrieben aus 4 g Ferrocen, 5,7 g Aluminiumchlorid, 0,56 g Aluminium, 50 g Diphenylensulfid und 3,5 g Ammoniumhexafluorophosphat hergestellt; Schmelzpunkt 166-170°C.

Beispiel 14: (η^6 -Pyren) (η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat wird auf analoge Weise wie in Beispiel 11 aus 4 g Ferrocen, 5,7 g Aluminiumchlorid, 0,56 g Aluminium, 50 g Pyren und 3,5 g Ammoniumhexafluorophosphat hergestellt; Schmelzpunkt 169-175°C.

Beispiel 15: Man röhrt ein Gemisch aus 1,3 g Ferrocen, 1,8 g Aluminiumchlorid, 1,7 g Perylen und 30 ml einer Octanfraktion 4 Stunden bei 100°C. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1 beschrieben. Zu der wässrigen Phase gibt man 0,9 g Natriumsulfit und 1,2 g KPF₆, isoliert die gebildeten Kristalle durch Filtrieren und trocknet 14 Stunden bei 40°C/13 000 Pa, was 0,4 g (11% der Theorie) (η^6 -Perylen) (η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat ergibt.

Beispiel 16: (η^6 -Mesitylen) (η^5 -acetyl-cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat; Schmelzpunkt 150-158°C, nach der in Dokl. Akad. Nauk SSSR 160, 1327 (1965) beschriebenen Methode hergestellt, jedoch unter Verwendung von Kaliumhexafluorophosphat.

Beispiel 17: (η^6 -Inden) (η^5 -indenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat.

Man erhitzt ein Gemisch aus 2 g Bis-(η^5 -indenyl)-eisen(II), 1,8 g Aluminiumchlorid, 0,18 g Aluminium und 50 ml einer Octanfraktion 4 Stunden auf 80°C. Nach dem Abkühlen giesst man in 100 g Eiswasser, röhrt 30 Minuten und filtriert.

- 17 -

Das Filtrat wird in einem Scheidetrichter von der organischen Phase abgetrennt. Zu der wässrigen roten Lösung gibt man 1,3 g Kaliumhexafluorophosphat, isoliert die dunkelroten Kristalle und trocknet 16 Stunden bei Raumtemperatur/13 000 Pa; Schmelzpunkt 120-130°C.

Beispiel 18: Bis-(η^6 -Mesitylen)-eisen(II)-bis-(hexafluorophosphat); Schmelzpunkt > 250°C; gemäss J. Chem. Soc., Chem. Comm., 930 (1971) hergestellt.

Beispiel 19: Bis-(η^6 -1-methylnaphthalin)-eisen(II)-bis-(hexafluorophosphat).

Man erhitzt ein Gemisch aus 9,72 g Eisen(III)-chlorid, 16 g Aluminiumchlorid und 50 ml 1-Methylnaphthalin 3,5 Stunden auf 95°C. Man kühlt ab und giesst dann in 200 g Eis/Methanol (1:1), röhrt 30 Minuten und trennt die organische Phase in einem Scheidetrichter ab. Zu der wässrig-methanischen Phase gibt man 22 g Kaliumhexafluorophosphat, isoliert die roten Kristalle und trocknet 24 Stunden bei Raumtemperatur/13 000 Pa; Schmelzpunkt 84-99°C.

Beispiel 20: (η^6 -Benzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-kobalt(III)-bis-(tetrafluoroborat); Schmelzpunkt > 250°C, gemäss Z. Naturforsch., 16b, 556 (1961) hergestellt.

Beispiel 21: (η^6 -Benzol)(η^5 -cyclopentadienyl)-kobalt(III)-bis-(hexafluorophosphat); Schmelzpunkt 163-173°C, gemäss Z. Naturforsch., 16b, 556 (1961) hergestellt.

Beispiel 22: Man löst ein Vorkondensat aus 38,56 Gewichtsteilen mit Epichlorhydrin umgesetztem Bisphenol A und 10,82 Gewichtsteilen Bisphenol A mit einem Gesamtepoxydgehalt von 2,17-2,44 val/kg in 14,81 Gewichtsteilen Aceton und 34,57 Gewichtsteilen Methyläthylketon. Zu dieser Lösung gibt man 1,24 Gewichtsteile (η^6 -Naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat. Die homogene Lösung wird mit einer 24 μ -Rakel auf eine kupferkaschierte Epoxidplatte aufgebracht (Nassfilmdicke 24 μ). Der Film wird 20 Minuten bei 75°C getrocknet und dann 3 Minuten bei 20°C mit einer 5 000 W Metallhalogenidlampe bestrahlt. Eine Stouffer-21-Stufen-Grauskala wird dabei als Photomaske verwendet. Die Platte wird dann 3 Minuten bei 80°C gehärtet und in Methyläthyl-

0094915

- 18 -

keton entwickelt. Aetzen in 50%iger FeCl_3 -Lösung liefert ein Stufenbild Nr. 7.

Beispiele 23-42: Weitere kupferkaschierte Epoxidplatten werden auf analoge Weise wie in Beispiel 22 beschrieben unter Verwendung verschiedener Initiatoren der Formel I beschichtet und bestrahlt. Die übrigen Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 angeführt.

0094915

- 19 -

Tabelle 1

Bsp.	Initiator nach Bsp.	Gew.-% Mol-% (auf 100 g Harz)	Härtungs- zeit Minuten	Härtungs- tempera- tur °C	Letzte abgebildete Keilstufe auf einer Stouffer-21-Stufen-Grauskala		
					Bestrahlungszeit	1 Minute	3 Minuten
23	3	2,6	7,26x10 ⁻³	3	80	4	6
24	4	2,6	6,94x10 ⁻³	3	80	5	8
25	5	2,5	6,37x10 ⁻³	3	100	-	5
26	6	2,5	6,34x10 ⁻³	3	100	-	8
27	9	2,5	5,69x10 ⁻³	3	100	-	10
28	8	2,5	5,14x10 ⁻³	3	80	-	8
29	7	2,5	7,44x10 ⁻³	3	70	-	3
30	7	2,5	7,44x10 ⁻³	3	100	-	8
31	10	2,5	5,83x10 ⁻³	3	120	-	11
32	11	2,6	5,92x10 ⁻³	3	80	8	11
33	12	2,6	6,18x10 ⁻³	3	80	5	8
34	13	2,6	5,77x10 ⁻³	3	80	8	12
35	14	2,6	5,55x10 ⁻³	3	80	10	16
36	15	2,5	4,82x10 ⁻³	3	100	16	-
37	2	2,5	3,78x10 ⁻³	3	100	-	13
38	16	2,5	5,83x10 ⁻³	3	100	-	1
39	1	2,6	6,37x10 ⁻³	3	100	0	3

0094915

- 26 -

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp.	Initiator nach Bsp.	Härtungs- zeit Minuten		Här- tungstempera- tur C	Bestrahlungszeit	Letzte abgebildete Keilstufe auf einer Stouffer-21-Stufen-Grauskala	
		Gew.-% Mol-%	(auf 100 g Harz)			1 Minute	3 Minuten
40	17	2,5	$5,77 \times 10^{-3}$	3	100	-	0
41	18	2,5	$4,26 \times 10^{-3}$	3	100	1	-
42	19	2,5	$3,68 \times 10^{-3}$	3	75	0	5

- 21 -

Beispiel 43: Zwei 150 x 25 x 1,5 mm grosse Anticorodal-100-B-Prüfstreifen werden jeweils an einem Ende aufgerauht, gereinigt und entfettet. Die aufgerauhten und entfetteten Enden der Prüfstreifen werden auf einer Seite mit je etwa 0,3 g eines sich von Bisphenol A ableitenden oligomeren Diglycidyläthers (Epoxidgehalt 5,1 - 5,5 val/kg), der 2,5 Gew.-% des Komplexes nach Beispiel 6 enthält, so beschichtet, dass man einen Film von 100-300 µm Dicke erhält. Diese Beschichtungen werden dann 16,8 Sekunden mit einem PPG-Bestrahlungsapparat mit 2 Lampen (80 W/cm) bestrahlt. Die belichteten Flächen werden dann so übereinandergelegt, dass sich die Proben 12 mm Überlappen. Die beiden Streifen werden dann sorgfältig eingeklammert und 30 Minuten bei 120°C gehärtet. Dann kühlt man sie im Verlauf von 30 Minuten auf Raumtemperatur ab und entfernt die Klemmen. Die Scherfestigkeit wird mittels einer Zerreissmaschine mit einem Vorschub von 5 mm/Minute bis zum Bruch der Verklebung gemessen. Die Verklebung besitzt eine Scherfestigkeit von 13 N/mm².

Beispiel 44: Man löst ein Vorkondensat aus 38,56 Gewichtsteilen mit Epichlorhydrin umgesetztem Bisphenol A und 10,82 Gewichtsteilen Bisphenol A mit einem Gesamtepoxidgehalt von 2,17-2,44 val/kg in 14,81 Gewichtsteilen Aceton und 34,57 Gewichtsteilen Methyläthylketon. Zu dieser Lösung gibt man 1,24 Gewichtsteile (γ^6 -Naphthalin)(γ^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat. Die homogene Lösung wird mit einer 24 µ-Rakel auf eine kupferkaschierte Epoxidplatte aufgebracht (Nassfilmdicke 24 µ). Der Film wird 20 Minuten bei 75°C getrocknet und dann 3 Minuten bei 20°C mit einer 5 000 W Metallhalogenidlampe bestrahlt. Eine Stouffer-21-Stufen-Grauskala wird dabei als Photomaske verwendet. Nach der Belichtung wird die Platte 4 Monate bei Raumtemperatur in völiger Dunkelheit gelagert. Danach wird sie 3 Stunden bei 100°C gehärtet und in Methyläthylketon entwickelt. Asetzen in 50%iger FeCl₃-Lösung liefert ein Stufenbild Nr. 7.

Beispiel 45: Zwei 150 x 25 x 1,5 mm grosse Anticorodal-100-B-Prüfstreifen werden jeweils an einem Ende aufgerauht

- 22 -

und entfettet. Die aufgerauhten und entfetteten Enden der Prüfstreifen werden jeweils auf einer Seite mit einem homogenen Gemisch eines Vorkondensats aus 38,56 Gewichtsteilen mit Epichlorhydrin umgesetztem Bisphenol A und 10,82 Gewichtsteilen Bisphenol A mit einem Gesamtepoxidgehalt von 2,41 val/kg, mit 14,81 Gewichtsteilen Aceton, 34,57 Gewichtsteilen Methyläthylketon und 1,24 Gewichtsteilen (η^6 -Naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat als Initiator beschichtet. Die behandelten Prüfstreifen werden dann 120 Minuten bei 75°C unter Bildung eines nichtklebrigen Films an den beschichteten Enden getrocknet. Dann bestrahlt man die beschichteten Streifen 3 Minuten mit einer 5 000 W Metallhalogenidlampe. Die belichteten Flächen werden dann so übereinandergelegt, dass sich die Proben 12 mm überlappen. Die beiden Streifen werden dann sorgfältig eingeklammert und 40 Minuten bei 100°C gehärtet. Dann kühlte man sie auf Raumtemperatur ab und entfernt die Klammer. Die Scherfestigkeit wird mittels einer Zerreissmaschine mit einem Vorschub von 5 mm/Minute bis zum Bruch der Verklebung gemessen. Die Verklebung besitzt eine Scherfestigkeit von 11,8 N/mm².

Beispiel 46: Zwei 150 x 25 x 1,5 mm grosse Anticorodal-100-B-Prüfstreifen werden jeweils an einem Ende aufgerauht und entfettet. Die aufgerauhten und entfetteten Enden der Prüfstreifen werden jeweils auf einer Seite mit einem homogenen Gemisch eines Vorkondensats aus 38,56 Gewichtsteilen mit Epichlorhydrin umgesetztem Bisphenol A und 10,82 Gewichtsteilen Bisphenol A mit einem Gesamtepoxidgehalt von 2,41 val/kg, mit 14,81 Gewichtsteilen Aceton, 34,57 Gewichtsteilen Methyläthylketon und 1,24 Gewichtsteilen (η^6 -Naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat als Initiator beschichtet. Die behandelten Prüfstreifen werden dann 120 Minuten bei 75°C unter Bildung eines nichtklebrigen Films an den beschichteten Enden getrocknet. Die beschichteten Flächen werden dann so übereinandergelegt, dass sich die Proben 12 mm überlappen. Die beiden Streifen werden dann sorgfältig eingeklammert und 40 Minuten bei 160°C gehärtet. Dann kühlte man sie auf Raumtemperatur ab und entfernt die Klammer. Die

- 23 -

Scherfestigkeit wird mittels einer Zerreissmaschine mit einem Vorschub von 5 mm/Minute bis zum Bruch der Verklebung gemessen. Die Verklebung besitzt eine Scherfestigkeit von 10,9 N/mm².

Beispiel 47: Zwei 150 x 25 x 1,5 mm grosse Anticorodal-100-B-Prüfstreifen werden jeweils an einem Ende aufgerauht und entfettet. Die aufgerauhten und entfetteten Enden der Prüfstreifen werden jeweils auf einer Seite mit einem pulverförmigen Gemisch eines Vorkondensats aus 38,56 Gewichtsteilen mit Epichlorhydrin umgesetztem Bisphenol A und 10,82 Gewichtsteilen Bisphenol A mit einem Gesamtepoxidgehalt von 2,41 val/kg, mit 1,24 Gewichtsteilen (η^6 -Naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat als Initiator beschichtet. Die beschichteten Streifen werden dann 3 Minuten mit einer 5 000 W Metallhalogenidlampe bestrahlt. Die beschichteten Flächen werden dann so übereinandergelegt, dass sich die Proben 12 mm Überlappen. Die beiden Streifen werden dann sorgfältig eingeklemmt und 40 Minuten bei 100°C gehärtet. Dann kühlt man sie auf Raumtemperatur ab und entfernt die Klemmern. Die Scherfestigkeit wird mittels einer Zerreissmaschine mit einem Vorschub von 5 mm/Minute bis zum Bruch der Verklebung gemessen. Die Verklebung besitzt eine Scherfestigkeit von 8,32 N/mm².

Beispiele 48-51: Die folgenden Zusammensetzungen werden durch Vermischen der Komponenten miteinander und Auflösen der Zusatzstoffe im Epoxidharz erhalten:

Beispiel 48: 100 g flüssiges Bisphenol A/Epoxidharz (Epoxidgehalt 5,5-7,5 val/kg, Viskosität 9 000 - 12 000 mPa.s bei 25°C)

X g (η^6 -Naphthalin)(η^5 -cyclopentadienyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat (A)

Beispiel 49: 100 g flüssiges Epoxidharz aus epoxidierten Cycloolefinen (Epoxidgehalt 7,0 - 7,5 val/kg, Viskosität 4500 - 5200 mPa.s bei 25°C) (B)

X g A

Beispiel 50: 65 g flüssiges Epoxidharz B

- 24 -

35 g Hexandioldiacrylat

X g A

1 g Methyläthylketonperoxyd

Beispiel 51: 65 g flüssiges Epoxidharz B

35 g Hexandioldiacrylat

X g A

2 g (2,4,6-Trimethylbenzoyl)-diphenylphosphinoxid

Die Zusammensetzungen werden auf Glasplatten vergossen. Die Dicke der Filme beträgt etwa 60 µm. Die beschichteten Platten werden 4,2 Sekunden bei 20°C unter Verwendung einer Quecksilberlampe mit 80 W/cm Lichtintensität bestrahlt. Direkt nach diesem Vorgang werden die Beschichtungen mit Infrarot (Quarzlampe, Typ MMS 2000 von Heraeus) so bestrahlt, dass die Temperatur der Filme nach 60 Sekunden 96°C und nach 75 Sekunden 103°C beträgt. Die Proben werden 0,5 Stunden bzw. 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach bestimmt man die Härte der Filme gemäß DIN 53 157. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

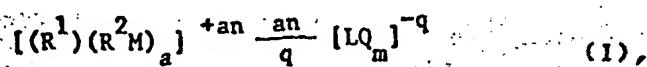
Bei- spiel	Verbindung A (Gew.-%)	Härte (DIN 53 157) in Sekunden nach			
		60 Sekunden		75 Sekunden	
		0,5 h	24 h	0,5 h	24 h
48	0	nass	nass	nass	nass
	1,0	38	55	40	55
	2,0	140	155	168	186
	5,0	196	205	210	220
49	0	nass	nass	nass	nass
	1,0	~5	~5	14	14
	2,5	~5	~5	20	20
	5,0	18	21	34	34
50	0	nass	nass	nass	nass
	0,5	nass	nass	nass	nass
	1,0	39	80	62	81
	2,0	14	19	24	28
51	2,0	klebt	10	klebt	25

Patentansprüche:

1. Härtbare Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus

A) einem kationisch polymerisierbaren organischen Material und

B) mindestens einer Verbindung der Formel I



worin a 1 oder 2 sowie n und q unabhängig voneinander je eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind, M das Kation eines einwertigen bis dreiwertigen Metalls aus Gruppe IVb bis VIIb, VIII oder Ib des Periodensystems darstellt, m eine der Wertigkeit von L + q entsprechende ganze Zahl ist und Q ein Halogenatom, L ein zweiwertiges bis siebenwertiges Metall oder Nichtmetall, R¹ ein π -Aren und R² ein π -Aren oder das Anion eines π -Arens bedeuten, bestehen.

2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und/oder R² aromatische Gruppen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder heteroaromatische Gruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellen, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch gleiche oder verschiedene Halogenatome, C₁₋₈-Alkyl-, C₁₋₈-Alkoxy-, Cyan-, C₁₋₈-Alkylthio-, C₂₋₆-Monocarbonsäureester-, Phenyl-, C₂₋₅-Alkanoyl- oder Benzoylgruppen einfach oder mehrfach substituiert sind.

3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R² das Anion eines aromatischen π -Arens mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen oder heteroaromatischen π -Arens mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen darstellt, welches gegebenenfalls durch gleiche oder verschiedene C₁₋₈-Alkyl-, C₂₋₆-Monocarbonsäureester-, Cyan-, C₂₋₅-Alkanoyl- oder Benzoylgruppen einfach oder mehrfach substituiert ist.

4. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a 2 ist und R² je das Anion eines π -Arens und M je das gleiche Metallatom bedeuten.

5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a 1 ist sowie R¹ für Benzol, Toluol, Xylol,

Methoxybenzol, Chlorbenzol, p-Chlortoluol, Naphthalin, Methyl-naphthalin, Chlornaphthalin, Methoxynaphthalin, Biphenyl, Inden, Pyren oder Diphenylensulfid und R^2 für das Anion des Cyclopentadiens, Acetylcyclopentadiens oder Indens oder für Benzol, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Naphthalin oder Methylnaphthalin stehen.

6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a 1 ist, $R^1 \eta^6$ -Pyren oder η^6 -Naphthalin und R^2 das Anion des η^5 -Cyclopentadiens darstellen sowie n 1 oder 2 und q 1 sind.

7. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als M ein Chrom-, Kobalt-, Mangan-, Wolfram-, Molybdän- oder Eisenkation und als $[LQ_m]^{-q}$ SbF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- oder PF_6^- vorliegen.

8. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisch polymerisierbares organisches Material ein Epoxiharz vorliegt.

9. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als kationisch polymerisierbares organisches Material ein gegebenenfalls vorverlängerter Diglycidyläther eines zweiseitigen Phenols oder eines zweiseitigen aliphatischen Alkohols mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen vorliegt.

10. Aktivierte härtbare Zusammensetzungen, erhältlich durch Bestrahlung einer härtbaren Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei einer Temperatur, die unter der zum nachfolgenden Heisshärteten angewandten liegt.

11. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das polymerisierbare organische Material A), mindestens einer Verbindung der Formel I enthalten.

12. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie bis Äquimolare Mengen eines Initiators der Formel I und eines polymerisierbaren organischen Materials A) enthalten, wobei sich Äquimolar auf die reaktive Gruppe dieses polymerisierbaren organischen Materials bezieht.

- 27 -

13. Beschichtetes Material, dadurch gekennzeichnet, dass es auf einem Substrat eine Beschichtung aus Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 10 enthält.
14. Verwendung von härtbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 10 zur Herstellung gehärteter Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass man diese Zusammensetzungen direkt heisshärtet.
15. Verwendung von härtbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 1 zur Herstellung gehärteter Produkte, dadurch gekennzeichnet, dass man zunächst den Initiator der Formel I durch Bestrahlung aktiviert und dann die so erhaltenen aktivierte Vorstufe heisshärtet, derart, dass die Bestrahlungstemperatur unter der zum nachfolgenden Heisshärten angewandten liegt.
16. Verwendung von härtbaren Zusammensetzungen nach Anspruch 12 als Härter für kationisch polymerisierbare organische Materialien.